

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73485

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl.⁵C 2 2 C 23/04
23/02

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平5-137792

(22)出願日 平成5年(1993)6月8日

(31)優先権主張番号 9 2 2 2 6 6

(32)優先日 1992年6月10日

(33)優先権主張国 ノールウェー (NO)

(71)出願人 591237869

ノルスク・ヒドロ・アクシエセルスカープ
NORSK HYDRO AKTIE S
ELSKAB

ノルウェー国、0240 オスロ 2

(72)発明者 ハーバード・イエストランド

ノルウェー国、3900 ボルスグルン、エル
グファーレット 32

(72)発明者 ホーコン・ウエステンゲン

ノルウェー国、3900 ボルスグルン、ブレ
イダブリックバックケン 38

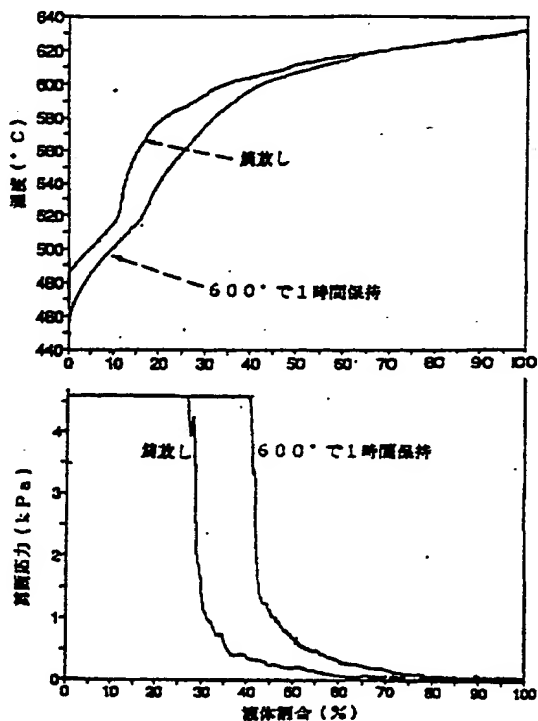
(74)代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54)【発明の名称】 チキソトロープマグネシウム合金及びその製法

(57)【要約】

【目的】 チキソトロープマグネシウム合金の直接的製法を提供するにある。

【構成】 結晶粒微細化剤を添加した溶融マグネシウム合金を制御した急速冷却処理し、次いで二相領域に加熱することからなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 結晶粒微細化剤を含み、急冷後2相領域に加熱することにより製造されたチキソトロープマグネシウム合金。

【請求項2】 マグネシウムと、結晶粒微細化剤として2～8重量%のZn、1.5～5重量%の希土類元素及び0.2～0.8重量%のZrを含む請求項1記載のチキソトロープマグネシウム合金。

【請求項3】 合金が10～50μmの大きさの結晶粒の球状結晶組織をもつ請求項2記載のチキソトロープマグネシウム合金。

【請求項4】 合金が50～100μmの結晶粒の大きさの等方性結晶粒組織および5～30μmの樹枝晶枝間隔の2次樹枝晶を含む請求項2記載のチキソトロープマグネシウム合金。

【請求項5】 合金がマグネシウムと、Al 6～12重量%と、Zn 0～4重量%と、Mn 0～0.3重量%、炭素系結晶粒微細化剤を含むことからなる請求項1記載の合金。

【請求項6】 結晶粒微細化剤がワックス／螢石／炭素粉末またはカルシウムシアナミドである請求項5記載の合金。

【請求項7】 合金が<100μmの結晶サイズ、好適には50～100μmの結晶サイズで二次樹枝晶の枝間隔が5～30μmの等軸晶組織をもつ請求項5記載の合金。

【請求項8】 マグネシウム合金に結晶粒微細化剤を添加し、合金を急速に冷却し、次いで二相領域に加熱することを特徴とするチキソトロープマグネシウム合金の製法。

【請求項9】 凝固速度が>1℃/秒、好適には>10℃である請求項8記載の製法。

【請求項10】 二相領域への加熱を1～30分間、好適には2～5分間で行う請求項8記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はチキソトロープマグネシウム合金の製法に関する。チキソトロープ材料の特徴は機械的剪断応力下でそれら材料が例えば塗料または粘土のように粘稠な液体のように流動することである。代表的には50体積%が溶融してなる二相領域の温度に加熱された合金は条件によってはチキソトロープ材料のように振舞う。このようなことが起こるためには溶融物が自由に流動できなければならない。このことはミクロ組織に要求される。

【0002】

【従来技術】 鋳造合金の組織は通常樹枝状晶の形態のα相と、樹枝状晶間及び樹枝状晶の枝の間の低融点共晶とからなる。この組織が二相領域温度に加熱されると共晶は溶融しα相が粗い組織として残る。しかし、機械的剪

断応力下では共晶は樹枝状晶の網目組織のために自由に動くことができず、その結果合金材料中に熱間亀裂と呼ばれるものを生ずる。

【0003】 この組織は種々な具合に影響され、その結果、α相が樹枝状晶の形態でなく球状形をとることができる。こうして上記共晶は合金材料全体に互る連続相となり、二相領域における部分的に溶融した状態では、材料が機械的剪断応力にさらされると自由に流動することができるようになる。その場合、材料はチキソトロープ性をもつと云われる。

【0004】 チキソトロープ材料を製造する既知の特許方法はいずれも凝固中の溶融材料の機械的または電磁誘導式攪拌に基づくか、或は変形と再結晶との組合わせに基づくものである。米国特許第4116423号明細書は機械的攪拌によるチキソトロープマグネシウムの製法を記載している。この方法は簡単であるが、比較的新式な装置を必要とする。この方法は材料の繰返し鋳造に適しているのに過ぎない。攪拌領域における冷却速度に厳密な条件が設定され、攪拌は装置に多大の摩耗を生じさせる。

20 結晶サイズは直径が100～400μmと大きい。

【0005】 チキソトロープ合金を再結晶操作と部分溶融により製造する場合には、材料は押出し、鍛造、引抜き或は圧延のような熱間加工が施される。部分溶融状態に熱処理中、組織は極度に細かい結晶粒の非樹枝状晶の組織へ再結晶される。このような方法は多数の工程をもつ非常に複雑な方法である。このような方法は例えばマラチ・ビー・クネディ (Malachi P. Keneday) らにより“セミソリッド・メタル・キャスティング・エンド・フォーミング” [メタル・ハンドブック第9版、第15

30 巻、327頁] に記載されている。

【0006】 結晶粒微細化マグネシウム合金の製造方法にはマグネシウム合金を液相温度以上に加熱するか或は炭素もしくはジルコニウムのような結晶粒微細化剤を添加する方法もある。結晶サイズが小さいとより良好な機械的性質が得られる。

【0007】

【発明の目的】 本発明の目的はチキソトロープマグネシウム合金を製造する直接的方法を提供するにある。こうして、本発明の1目的は直接鋳造によりチキソトロープ組織を得るにある。チキソトロープ性をもつマグネシウム合金を提供することも本発明の目的である。

【0008】 鋳造物の温度が低いと抜取らなければならない溶融熱が少なくなるから鋳造速度が相対的に速くなる。鋳造物の温度が低いと鋳型の熱侵食も少なくなる。鋳型への鋳込みが一層層状に行われ巻込みガスが少なくなり、これは気孔率を低くするのに寄与し鋳造部品の熱処理を可能となす。

【0009】 本発明のこれらの及び他の目的は以下に記載の生成物及び操作により達成される。本発明の特徴は

50 特許請求の範囲の記載に記載されるが、以下に本発明を

さらに詳細に説明する。

【0010】

【発明の詳細な記述】マグネシウム合金に結晶粒微細化剤を添加し、急速凝固させ、次いで二相領域へ加熱することによりチキソトロープマグネシウム合金が得られることが意外にも見出された。急速凝固速度としては $>1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、好適には $>10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の凝固速度を使用するのが好ましい。凝固は樹枝状晶の成長を回避するために急速に行うことが必須である。二相領域への加熱は1~30分、好適には2~5分で行うべきである。

【0011】Zn2~8重量%、RE（希土類金属）

1.5~5重量%及び結晶粒微細化剤としてZr0.2~0.8重量%を含むマグネシウム合金は鑄造後二相領域へ加熱することによりチキソトロープ性を示す。これにより α 相が10~50 μm の範囲の結晶サイズをもつ球状晶であるマイクロ組織を生ずる。球状晶のサイズは温度とその保持時間に依存し、これら球状晶は低融点マトリックスにより囲まれている。また、この合金の50~100 μm の結晶サイズをもち5~30 μm の枝間隔の二次樹枝状晶を含む等軸晶組織もチキソトロープ的に振舞う。Zrによる結晶粒微細化合金ではRE/Zn比が組織に影響する。RE/Zn >1 とこの比が大きいと球状晶組織が発達し易くなる。この比が小さいとより多くの等軸晶組織を生じ、これは二相領域への加熱中に球状晶に変態する。

【0012】Al6~12重量%、Zn0~4重量%、Mn0~0.3重量%を含有する結晶粒微細化マグネシウム合金もまた二相領域に加熱後にはチキソトロープ性を示す。これらの合金の場合には炭素系結晶粒微細化剤、好適にはワックス/蛍石/炭素粉末、またはカルシウムシアナミドが使用される。この合金は5~30 μm の枝間隔二次樹枝状晶と $<100\mu\text{m}$ 、好適には50~100 μm の結晶サイズの等軸晶組織をもつ。

【0013】以下に、図1~7を参照して本発明を更に詳細に説明する。図1はZn5.0%、RE1.5%、Zr0.55%及び残余はマグネシウムからなる組成をもつインゴットの鑄放しインゴット、及び600 $^{\circ}\text{C}$ で1時間保持したインゴットについての液体割合の関数としての温度と剪断応力並びにマイクロ組織を示す。

【0014】図2は図1に示した組成をもつインゴットの鑄放しインゴットの組織を示す顕微鏡写真（図2A）、及び前記鑄放しインゴットを600 $^{\circ}\text{C}$ で1時間保持したものの組織を示す顕微鏡写真（図2B）を示す。

【0015】図3はZn5.0%、RE1.5%、Zr0.55%及び残余はマグネシウムからなる組成をもち、ピストン速度0.5m/秒（図3A）、または1.2m/秒（図3B）で鑄造されたマグネシウム合金の顕微鏡写真を示す。

【0016】図4は結晶粒微細化AZ91（1%Zn）の鑄放しインゴットの等軸晶組織の顕微鏡写真（図4

A）、及び鑄放し後15分間で575 $^{\circ}\text{C}$ へ加熱後水急冷したAZ91の顕微鏡写真（図4B）を示す。

【0017】図5はAZ91マグネシウム合金の樹枝状晶及び該合金を固体から半凝固状態に加熱した時の合金の流動学的性質を示す。

【0018】図6はZn2%、RE8%、Zr0.55%を含むマグネシウム合金の鑄放し時のマイクロ組織（図6A）及び加熱処理済み状態のマイクロ組織（図6B）を示す。

10 【0019】図7はZn5%、RE2%、Zr0.55%を含むマグネシウム合金の鑄放し時のマイクロ組織（図7A）及び加熱処理済み状態のマイクロ組織（図7B）を示す。

【0020】予備試験を行った。この予備試験でインゴットのマイクロ組織は凝固速度に依存することが見出された。急冷は非樹枝状晶組織を生ずるが、緩徐な冷却は樹枝状晶がより多い粗い組織を生成した。後続する二相領域への加熱によりチキソトロープ組織を得るためには合金を $>1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、好適には $>10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の速度で凝固させることが必要であることが判明した。

20 【0021】以下に実施例を掲げて本発明をさらに説明する。種々のマグネシウム合金をチキソトロープ性を示すように処理することができる。実施例では2種の異なるタイプの合金を使用した。Zn2~8重量%、希土類金属（RE）1.5~5重量%を含むマグネシウム合金をZr0.2~0.8重量%で結晶粒微細化を行った。これらの合金は少量の他の合金元素をも含むことができる。アルミニウムを含有するマグネシウム合金の場合には炭素系結晶粒微細化剤が使用される。好適なマグネシウム合金はAl6~12重量%、Zn0~4重量%及びMn0~0.3重量%を含有する。これらの合金は少量の他の合金元素を含んでいてもよい。

【0022】

【実施例】

実施例1

チキソトロープマイクロ組織をもつ合金は二相領域へ加熱することによりその性状を固体から液体へ変化する。合金へ少し圧力をかけると、この転移は合金が変形を始めた時と規定される。この転移は実験室試験での流動学的及び熱的測定値により特徴付けられる。

40 【0023】Zn5.0%、RE1.5%、Zr0.55%及び残余がマグネシウムの組成をもつ合金（ZE52）の直径50mm、長さ150mmのインゴットを鑄造した。鑄造されたインゴットを種々の時間600 $^{\circ}\text{C}$ で等温加熱し次いで急冷した。図2はZE52の鑄放し時のマイクロ組織（図2A）、及び180秒で600 $^{\circ}\text{C}$ へ加熱しその温度に1時間保持したインゴットのマイクロ組織（図2B）を示す。図2は鑄放しサンプル中の等軸晶組織が半凝固状態に加熱された時に球状組織に変わり加熱
50 処理後には前より粗大な組織になったことを示す。加熱

処理済み合金について示したマイクロ組織は液体中に懸吊されたほとんど球状粒子であると考えられる。粒子サイズは鑄造時は約 $40\mu\text{m}$ で、加熱処理後は約 $100\mu\text{m}$ である。

【0024】図1に示すように、流動学的測定を上記組織について行った。すべてのサンプルについて加熱時間は10分であった。液体割合の関数としての剪断応力（粘度）のグラフは固体から液体形態への転移が液体割合が比較的高い方で生じ、結晶サイズは粗大になった。固体から液体形態への転移は図に示すように、剪断応力が最大 $\tau_0 = 4.5\text{ kPa}$ から減少し始めた時の降伏点と

No.	合金	棒温度 $^{\circ}\text{C}$	ピストン速度 $[\text{m}/\text{秒}]$
1	ZE52	600	1.2
2	ZE52	600	0.5
3	ZE52	605	0.5
4	ZE52	605	1.0
5	ZE52	610	1.2
6	ZE52	610	0.5

【0026】インゴットを抵抗炉で加熱した。熱電対を加熱中インゴットに入れた。工片が所要の温度に達したらそれを灼熱期間なしに鑄造シリンダに移した。すべての試験で加熱時間は約40分であった。工片はまだそれを炉から鑄造機の射出装置に移送できる稠度のものであった。使用したピストン速度は鑄造された成分について $2.8 \sim 6.7\text{ m}/\text{秒}$ の射出速度に対応する。鑄造物の組織を調べた。図3は $0.5\text{ m}/\text{秒}$ のピストン速度（図3A）と、 $1.2\text{ m}/\text{秒}$ のピストン速度（図3B）との成分のそれぞれ同じ位置で採取した顕微鏡写真を示す。顕微鏡写真から高ピストン速度ではよりはっきりした輪郭をもつ結晶粒が得られることが判かる。また、低鑄造速度を使用した場合には鑄造部材に微細気孔率を生ずる傾向がある。

【0027】実施例3

Al 9.1%、Zn 0.92%、Mn 0.3%及び残余がマグネシウムの組成をもち、カルシウムシアナミドで結晶粒微細化したAZ91マグネシウム合金の鑄物をサンプルとして使用した。直径60mmの小さい炉中で合金の試験片（ $20 \times 20 \times 20\text{ mm}^3$ ）を二相領域に加熱し、次いで急冷し、組織を調べた。図4Aは鑄造時の結晶粒微細化AZ91の等軸晶組織を示す。この図から判かるように、結晶組織は等軸晶性で、結晶サイズは $< 100\mu\text{m}$ である。二次樹枝晶枝間隔（DAS）は $5 \sim 30\mu\text{m}$ であった。図4Bは鑄造し、15分間で 575°C に加熱し、次いで急冷により冷却したAZ91を示す。この図は、二相領域に加熱すると共晶マトリックス中に球状 $\alpha\text{-Mg}$ を含むチキソトロップマイクロ組織が合金中に発達したことを示す。結晶サイズは $50 \sim 70\mu\text{m}$ である。

【0028】実施例4

結晶粒微細化剤を添加或は添加してないAZ91マグネ

して規定される。試験は合金の流動学的性質がマイクロ組織に依存することを示した。均一で小さな結晶粒は加熱処理し且つ粗な組織よりも低い液体割合でチキソトロップ性を示した。

【0025】実施例2

工業的型圧鑄機で鑄造試験を行った。Zn 5.0%、RE 1.5%、Zr 0.55%、残余マグネシウムの組成をもつ合金を使用し、直径60mm、長さ150mmのインゴットを鑄造した。チキソトロップパラメータを表1に示す。

【表1】

No.	合金	棒温度 $^{\circ}\text{C}$	ピストン速度 $[\text{m}/\text{秒}]$
1	ZE52	600	1.2
2	ZE52	600	0.5
3	ZE52	605	0.5
4	ZE52	605	1.0
5	ZE52	610	1.2
6	ZE52	610	0.5

シウム合金の流動学的性質を調べた。ワックス/螢石/炭素の混合物を結晶粒微細化剤として使用した。図5は樹枝晶含有AZ91マグネシウム合金及び凝固状態から半凝固状態に加熱した時のチキソトロップAZ91マグネシウム合金のそれぞれ流動学的性質を示す。図はチキソトロップマイクロ組織がその流動学的性質を52%の液体割合のところで変化させることを示す。対応する転移は結晶粒微細化剤を添加しない樹枝晶組織では約92%以下の液体割合では起こらない。

【0029】実施例5

2種の合金の機械的性質を測定するためにこれらの合金について引張り試験を行った。マグネシウムに亜鉛及び希土類金属を添加し、ジルコニウムで結晶粒微細化した合金系を使用した。表2に前記2種の供試合金の重量%で表わした化学組成を示す。

【表2】

合金	Zn	RE	Zr
ZE52	5.1	2.00	0.48
ZE55	5.2	4.65	0.40

【0030】インゴットは例2におけると同様に直径60mm、長さ150mmの鋼管中への永久鑄型鑄造物であった。鋼管を水急冷して $20 \sim 40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の凝固速度とした。インゴットを30分間加熱してから鑄造機の射出装置に装填した。液体の体積割合が50%未満だったので、インゴットは固体として取扱うことができた。鑄型温度は 300°C で射出圧力は 800 MPa 、射出速度は $1.2\text{ m}/\text{秒}$ であった。

【0031】引張り試験用の供試棒を鑄造物から切出し、マグネシウムについての標準操作により引張り試験を行った。表3に調査したチキソトロップ合金の引張り降伏強さ（ $R_{p0.2}$ ）、引張り強さ（ R_m ）及び伸び（A）を示す。

【表3】

合 金	R _{0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
ZE52	100	170	4.3
ZE55	125	160	2.0

【0032】従来の鋳造合金の機械的性質を表4に示す。

【表4】

合 金	R _{0.2} [MPa]	R _m [MPa]	A [%]
EZ33 T5	100	140	3.0
ZE41 T5	135	215	4.0

本発明合金の値を類似の組成をもつ慣用の鋳造合金についての値と比較すると、これらのチキソトロップ鋳造物の機械的性質は同じ範囲にあることを示す。

【0033】実施例6

Zn2%、RE8%、Zr0.55%及び残余がマグネシウムの組成をもつ合金（ZE28）の直径50mm、長さ150mmのインゴットを鋳造した。このインゴットを15分間で595℃に加熱し、次いで急冷により冷却した。図6に鋳放し状態のマイクロ組織（図6A）及び加熱処理済み状態の鋳造物のマイクロ組織（図6B）を示す。このインゴットの鋳造物は球状晶を生じ、この組織は熱処理中も著しくは変化はしなかった。球状晶のサイズは30～50μmであった。

【0034】実施例7

Zn5%、RE2%、Zr0.55%及び残余がマグネシウムの組成をもつ合金（ZE52）の直径50mm、長さ150mmのインゴットを鋳造した。このインゴットを15分間で595℃に加熱し、次いで急冷処理により冷却した。図7に鋳放し状態のマイクロ組織（図7A）及び加熱処理済み状態の鋳造物のマイクロ組織（図7B）を示す。このインゴットの鋳造により<100μmの結晶サイズをもつ等軸晶組織を生じ、その結晶サイズは<100μmで、5～30μmの枝間隔の二次樹枝晶を含むものであった。熱処理中この組織は約100μmのサイズの球状組織に変態した。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、チキソトロップマグネ

シウム合金を製造する簡単で直接的な方法が得られる。本明細書に記載のように処理した細粒化合金は二相領域に加熱することによりチキソトロップ的に振舞う。鋳造は層状に充填しながら高速度で実施できる。製品もまた良好な機械的性質を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】Zn5.0%、RE1.5%、Zr0.55%及び残余はマグネシウムからなる組織をもつインゴットの鋳放し時（図1A）の、及び600℃で1時間保持したインゴット（図1B）についての液体割合の関数としての温度と剪断応力並びにマイクロ組織を示す図。

【図2】図2は図1に示した組成をもつインゴットの鋳放しインゴットの組織を示す顕微鏡写真（図2A）、及び前記鋳放しインゴットを600℃で1時間保持したものの組織を示す顕微鏡写真（図2B）を示す。

【図3】Zn5.0%、RE1.5%、Zr0.55%及び残余はマグネシウムからなる組成をもち、ピストン速度0.5m/秒（図3A）、または1.2m/秒（図3B）で鋳造されたマグネシウム合金の顕微鏡写真を示す図。

【図4】鋳放し結晶粒微細化AZ91（1%Zn）の等軸晶組織の顕微鏡写真（図4A）及び575℃に15分間で575℃に加熱後水急冷したAZ91（図4B）の顕微鏡写真を示す図。

【図5】AZ91マグネシウム合金の樹枝晶の流動学的性質及び該合金を固体から半凝固状態に加熱した時の流動学的性質を示す図。

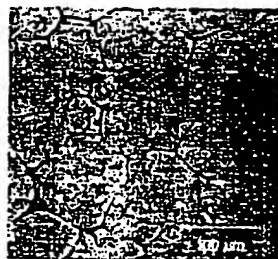
【図6】Zn2%、RE8%、Zr0.55%を含むマグネシウム合金の鋳放し時（図6A）のマイクロ組織及び加熱処理済み状態（図6B）におけるマイクロ組織を示す図。

【図7】Zn5%、RE2%、Zr0.55%を含むマグネシウム合金の鋳放し時（図7A）のマイクロ組織及び加熱処理済み状態（図7B）におけるマイクロ組織を示す図。

【図7】

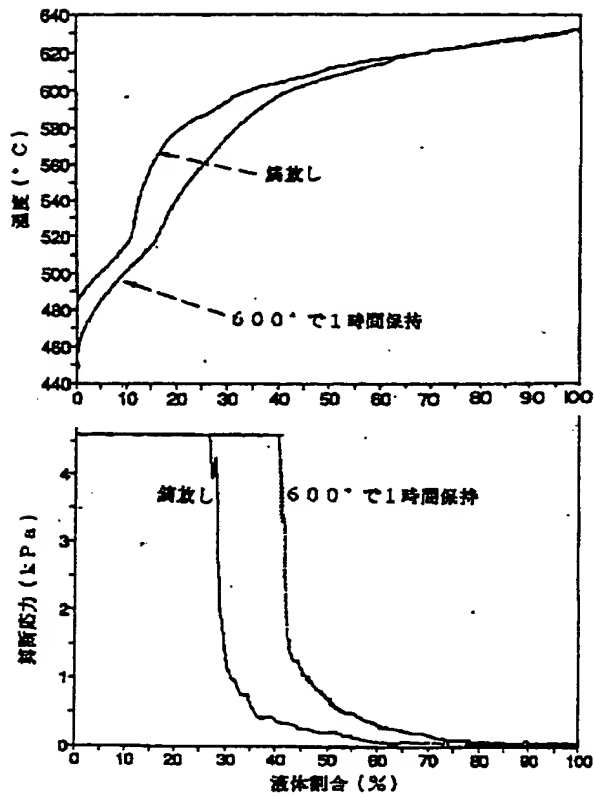


A.

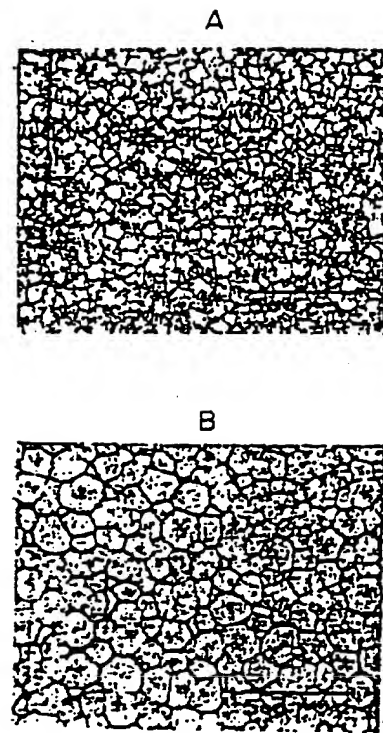


B.

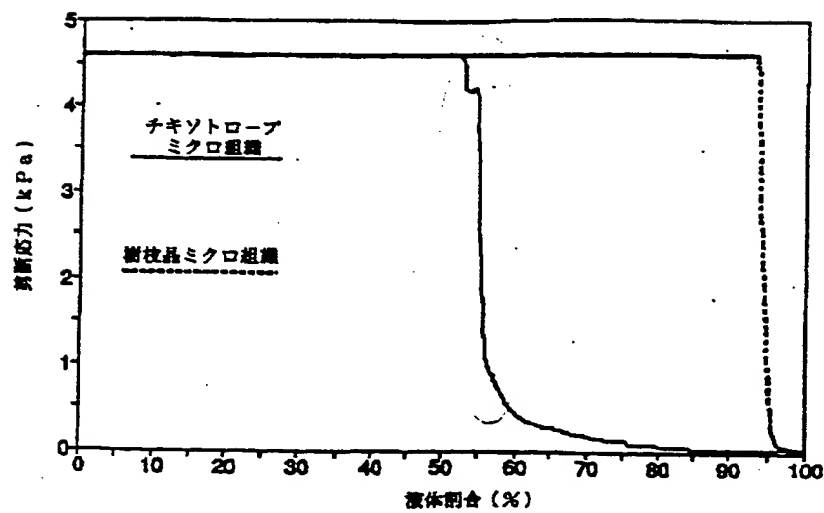
【図1】



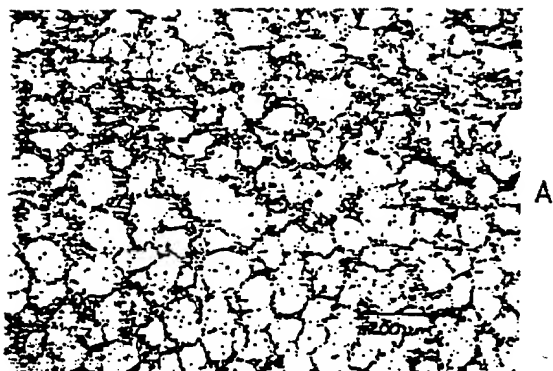
【図2】



【図5】

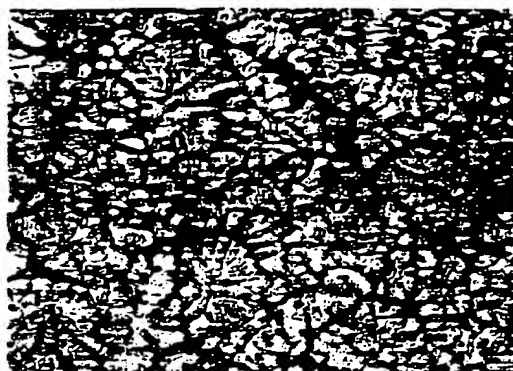


【図3】

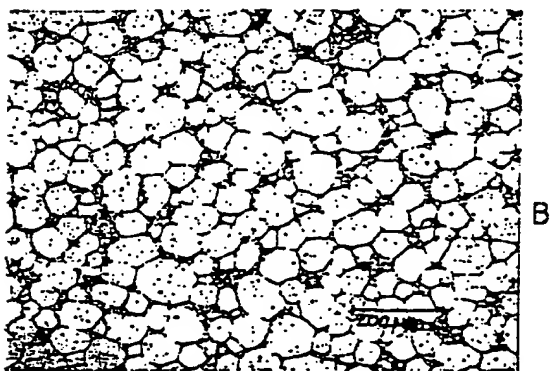


A

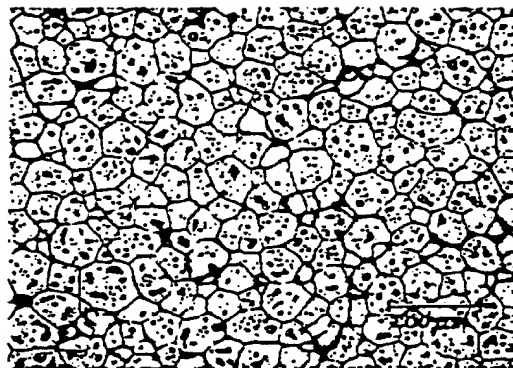
【図4】



A

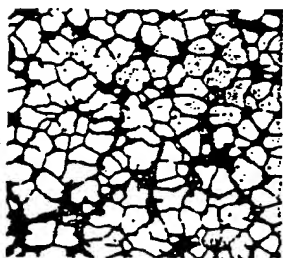


B

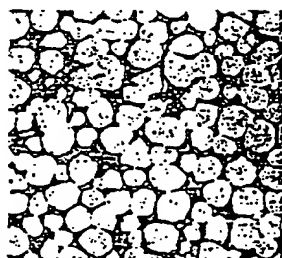


B

【図6】



A.



B.

